

JP 59-009,281

JP 59-09281

Code: 1505-75625

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 59[1984]-9281

Int. Cl. ³ :	D 06 N 3/00
Sequence No. for Office Use:	7180-4F
Filing No.:	Sho 57[1982]-117261
Filing Date:	July 6, 1982
Publication Date:	January 18, 1984
No. of Inventions:	1 (5 pages)
Examination Request:	Not filed

METHOD FOR EMBOSSING A LEATHER-LIKE SHEET

Inventors:	Toshio Nishikawa Shiga Works Toray K.K. 1-1-1, Sonoyama, Otsu-shi
	Kimio Nakamura Shiga Works Toray K.K. 1-1-1, Sonoyama, Otsu-shi
	Tateyoshi Yagi Shiga Works Toray K.K. 1-1-1, Sonoyama, Otsu-shi
Applicant:	Toray K.K. 2-2 Nihonbashimuro Chuoku, Tokyo

[There are no amendments to this patent.]

Claim

Method for embossing a leather-like sheet, characterized in that in imparting a leather-like embossing on the surface of a leather-like sheet having a surface comprising very fine fibers of 0.1 or less and/or polymeric elastomer, a support having an embossed pattern is put in contact with the above surface layer and ultrasonic wave application is carried out under pressure from the back of the support.

Detailed explanation of the invention

The conventional methods for imparting an embossed pattern on a leather-like sheet can be categorized largely into two methods. In one method, a support having a release surface is given a relief that is in a pattern opposite to the desired embossed pattern, then a polymeric elastomer layer is formed on the support, followed by, with or without adhesion of the polymeric elastomer layer to an appropriate substrate, peeling the layer from the support; the so-called transfer method. In the other method, a die or roll having an embossed pattern is pressed against the surface of the leather-like sheet; the so-called embossing method.

However, such methods have the following problems. Namely, in the transfer method, the desired embossed pattern is transferred onto a support and then transferred to a polymeric elastomer, which is cumbersome and obtaining a 100% perfect transfer is practically impossible, thus the sharpness of the initial embossed pattern cannot be obtained. Also, in this method, because the embossed pattern is obtained by forming a polymeric elastomer layer on an embossed pattern, requiring a polymeric elastomer layer, this layer should have a thickness greater than the relief. Thus, the resulting leather-like sheet will have a feel governed by the polymeric elastomer layer, and obtaining a good leather-like sheet product is very difficult. To avoid such problems in the transfer method, the latter embossing method is currently used on high grade artificial leather. In this method, by using an embossing roll having an embossed pattern, the embossed pattern is directly imparted to the surface of the leather-like sheet, thus eliminating the problems of the transfer method. However, the principle of imparting an embossed pattern is based on the plasticization of the leather-like sheet surface, thus it is necessary to raise the temperature above the softening point of the material forming the surface. Thus, the embossing roll itself is heated and if needed the leather-like sheet itself is also heated, and the pattern is embossed by pressure in general. Thus, in this method, the leather-like sheet material cannot avoid modification, degradation, and hardening of the feel by the heat and pressure. This tendency is especially strong when the leather-like sheets are made of very fine fibers and have a microporous structure resulting from wet coagulation of polyurethanes, and the advantages of very fine fibers and a microporous structure can be ruined. Also, since the

leather-like sheets must be peeled from the embossing roll in a plasticized state that allows imparting the embossed pattern, the embossed pattern sharpness is not sufficient.

The present invention is achieved as a result of our intense investigation of ways to obtain leather-like sheet materials having a sharp embossed pattern and good feel and properties, keeping the drawbacks of the conventional technology in mind. Namely, the present invention concerns:

(1) A method for embossing a leather-like sheet, characterized in that in imparting a leather-like embossing on the surface of a leather-like sheet having a surface comprising very fine fibers of 0.1 or less and/or polymeric elastomer, a support having an embossed pattern is put in contact with the above surface layer and ultrasonic wave application is carried out under pressure from the back of the support.

The principle of the present invention will be explained next. The principle of heating utilizing ultrasonic waves involves heating only the area subjected to friction by ultrasonic vibration. In embossing a pattern on the leather-like sheet material with an embossing roll, etc., at the embossed part of the pattern engraved on the embossing roll, etc., particularly the surface of the leather-like sheet material is more strongly compressed than other areas. With the combination of these two, the surface of the leather-like sheet material in contact with the embossed part of the embossing roll is especially strongly compressed, and this part is subjected to the most friction and is heated most, resulting in embossing the leather-like sheet materials.

With such utilization of ultrasonic waves in embossing leather-like sheet materials, the heat generated by the sheet material itself is used, thus there is no need to heat the entire sheet with an external source, and also the self-generated heat is always local and easily diffused and dissipated. As a result, for the first time, it is possible to impart embossed patterns without modification, degradation, hardening of feel, etc., due to heat. Moreover, since the sheet material at the time of peeling the leather-like sheet material from the support such as the embossing roll is already at a temperature below the plasticization temperature, the embossed patterns are obtained with good sharpness.

There have been proposals for methods utilizing high frequency waves, but in this method, the heat is generated by molecular motion of the material interior, and heating by an external source is not needed. In this point, the method is similar to ultrasound, but the heating mechanism is entirely different. Also in the case of high frequency heating, the area subjected to the high frequency waves is evenly heated as in the case of heating by an external source, indicating that the effects of the present invention cannot be obtained with the utilization of high frequency waves. Since a strong electric field is used with high frequency waves, the danger level is high, thus this method has not been used on an industrial scale.

The leather-like sheet materials having the surface area described in the present invention are obtained as fiber sheets from very fine fibers 0.1 d or below or by impregnating and/or coating the sheet with a polymeric elastomer solution or dispersion. Such very fine fibers 0.1 d or below can be obtained from sea-island composite fibers or mixed spun fibers by removing the sea component and by splitting splittable composite fibers. Such fibers are usually made into sheets by needle punching. For obtaining good leather-like sheet materials, fine fibers 0.1 d or below are needed. Sheet materials formed from fibers above 0.1 would have inferior feel, poor surface smoothness and increased rigidity making embossing by ultrasonic wave treatment difficult. The polymeric elastomers used for impregnation and/or coating may be polyamides, polyesters, polyvinyl chloride, polyurethanes, etc. In terms of properties, feel, etc., polyurethane resins are preferred for the leather-like sheet materials. In the present invention, a highly porous structure obtained by wet coagulation of polyurethane resins in water using a polyurethane resin solution in a water-miscible solvent is especially preferred. Even in conventional methods, a highly favorable structure is favorably used for increased moisture absorption, moisture permeation, etc., and improved feel of the leather-like sheet materials. However, as described above, if embossing is done with heating by an external heat source, compaction of the porous structure results, and the fine pores on the surface that receives the embossed pattern collapse, thus the advantages of the highly porous structure will not be fully realized. However, according to the method of the present invention, heating the entire sheet material to be embossed is not needed; only the area to be embossed is heated by the heat generated by surface friction; thus such problems are not present.

The leather-like sheet material may be used as is or after its surface is raised by buffing, with or without application of a color layer, finish layer, etc., or dyeing followed by embossing. Of course, if possible, such processes can be carried out after embossing, while application of the present invention to the leather-like sheets after dyeing would give preferred results. In the conventional method of embossing with heating by an external source, as described above, the feel hardens during embossing. Thus, while dyeing after pre-embossing, feel softening is attempted by rubbing. Such rubbing while dyeing definitely results in the softening of the feel, while the embossing sharpness is greatly reduced and the surface smoothness becomes poorer. For such reasons, with the feel somewhat sacrificed, embossing after dyeing can be considered, but the very fine fibers 0.1 d or below are very sensitive to heat, and colorfastness may decrease, thus embossing is practically impossible. However, in the method of the present invention, with the mechanism of heat generation described above, it is possible to emboss patterns without loss of colorfastness or feel hardening.

Embossing such leather-like sheet materials can be achieved by contacting the surface of the sheet material with a support having a pattern opposite to the desired pattern along with ultrasonic wave application under pressure from the back side.

A conventional embossing roll, die, etc., can be used as the support having a pattern opposite to the desired embossed pattern. While it is not necessary to heat this support, heating may be done in a range at which problems are not caused by the leather-like sheet material constitution, surrounding temperature, etc. The pressure, treatment time, ultrasonic wave energy, etc. during embossing are interrelated and should be adjusted according to the leather-like sheet material constitution, surrounding temperature, etc., of these [values] are usually pressure: 1.0-6.0 kg/cm²; treatment time: 0.1-3.0 sec; peak to peak strength 20-100 μ m. In general, polymeric elastomers absorb ultrasonic energy more easily than fiber materials; thus friction heat is not generated. Thus, in the case of a high proportion of polymeric elastomer compared with the very fine fibers in the surface or in the case of the surface comprising only polymeric elastomers, the conditions must be severe, namely, high pressure, long treatment time and strong ultrasonic energy are necessary. However, in this case, there is a danger of the fine fibers in the inner layer part fusing together; thus it is necessary to raise the proportion of the polymeric elastomers in the inner layer. On the other hand, when the proportion of the fine fibers is higher than that of the polymeric elastomer, the opposite results are obtained. From these results, in applying the present invention, on the surface, the fine fiber content should be raised with high density, and in the inner part, the polymeric elastomer content is made higher than on the surface, to obtain greatly preferred results.

Next, the present invention is explained in detail with examples.

Unless stated otherwise, in the examples, parts are by weight.

Application Example 1

A mixed fiber spun from polystyrene and nylon to form very fine nylon fibers of average fineness 0.003 d was needle-punched to a nonwoven fabric of density 0.21 g/cm³ and a basis weight of 380 g/m², then immersed in hot water at 98°C with 25% area reduction, and 22 parts of polyvinyl alcohol (hereafter referred to as PVA) were applied to the nylon fiber of the nonwoven fabric. The nonwoven fabric was impregnated with a solution of 13 parts of an ester polyurethane in dimethylformamide (hereafter referred to as DMF), mangled to remove the excess, immersed in water for coagulation of the polyurethane in the nonwoven fabric. After removal of the solvent and PVA, the polyurethane content was 25 parts on the very fine nylon fiber. The polyurethane-impregnated nonwoven fabric was immersed in Triclene for removal of the sea component. The nonwoven fabric was sliced in the middle in the thickness direction. The side opposite the cut face was buffed with a roller sander and dyed with an acid dye. The raised

side formed by the buffing was coated using a 180-mesh gravure roll with an ethyl acetate-toluene solution of 8% of an ester polyurethane, then dried for removal of the solvent to coagulate the polyurethane. This side was then put in contact with the embossing roll having a leather-like embossing pattern, and from the opposite side, an ultrasonic horn was pressed under a pressure of 3.5 kg/cm^2 with generation of ultrasonic waves of frequency 19 kHz and peak to peak strength $50 \text{ }\mu\text{m}$. The embossed pattern obtained was very sharp. For comparison, embossing was carried out using the same leather-like sheet and the same embossing roll and heating the embossing roll without ultrasound. In this case, for obtaining the embossed pattern with a similar level of sharpness, the embossing roll had to be heated at 185°C . Comparison of properties of the leather-like sheets obtained is given in the table below.

Table

		① 本発明品	② 比較品	③ 未処理品 ¹⁾
④	風合 (mm) ²⁾	3 6.3	5 0.1	3 4.2
⑤	染色堅牢度 (級) ³⁾	5, 4, 4	3, 1, 1	5, 4, 4

1) without embossing with ultrasound or heat

2) JIS L-1079 cantilever method

3) JIS L-0844 washfastness with values for fading, soiling, color loss in that order

Key: 1 Invention
 2 Comparison
 3 Untreated
 4 Colorfastness (grade)

As shown in the table above, embossing with conventional heating was accompanied by hardening of the feel and lowering of colorfastness, while such changes were not observed with utilization of ultrasonic waves.

Application Example 2

Sea-island type composite fibers of polystyrene sea component and polyester island component for 0.1 d fiber was needle-punched to obtain a nonwoven fabric of density 0.21 g/cm^2 and basis weight 470 g/m^2 , which was immersed in hot water containing 13 parts PVA at 96°C , resulting in 35% area reduction and application of 25 parts of PVA to the island component. The nonwoven fabric was immersed in Triclene to remove the sea component, immersed in the same polyurethane solution in DMF used in Application Example 1, mangled to remove the excess, coated with the same DMF solution containing 18 parts of polyurethane by

using a doctor knife, and wet-coagulated similarly as in Application Example 1. After removal of the solvent and PVA, the nonwoven fabric was sliced in the middle in thickness direction and dyed with a disperse dye. The side opposite the cut face, namely, the polyurethane layer of the face having a porous polyurethane layer, was coated using a 120-mesh gravure roll with an ethyl acetate-toluene solution of 10 parts of an ester polyurethane and treated similarly as in Application Example 1. The embossing conditions were pressure 4.3 kg/cm^2 , frequency 19 kHz, strength $80 \text{ }\mu\text{m}$, and embossing roll surface temperature 50°C .

In the comparison treatment, the embossing roll had to be heated to 175°C . Properties of the leather-like sheet materials are shown in the table below:

Table

		②		
		① 本発明品	比較品	未処理品 ¹⁾ ③
④	風合 (mm) ²⁾	4 1.9	5 3.3	4 0.2
⑤	染色堅牢度 (級) ³⁾	5, 4, 4	3, 1, 1	5, 5, 5
	⑥ 表層部のポリウレタン湿式層の構造	⑦ 多数の微細孔が存在し未処理品とほとんど同じである。	⑧ 微細孔はほとんど存在していない。	⑨ 多数の微細孔が存在している。

- 1) No embossing by ultrasound or heat
 2), 3) Same as in Application Example 1
 4) Observed by scanning electron microscope

Key:	1	Invention
	2	Comparison
	3	Untreated
	4	Feel
	5	Colorfastness
	6	Structure of the polyurethane layer in the surface
	7	Large number of fine pores present, the same as the untreated sample
	8	No presence of fine pores at all
	9	Large number of fine pores present

As shown in the table above, in embossing by conventional heating, as shown in Application Example 1, hardening of the feel and lowering of colorfastness are severe and also

the highly porous structure formed by wet coagulation of polyurethane in the surface is destroyed. On the other hand, with utilization of ultrasonic waves, embossing can be attained without such structural changes.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—9281

⑤ Int. Cl.³
D 06 N 3/00

識別記号
D A C

庁内整理番号
7180—4 F

⑬ 公開 昭和59年(1984) 1 月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 皮革様シート状物のシボ付け方法

⑮ 特 願 昭57—117261

⑯ 出 願 昭57(1982) 7 月 6 日

⑰ 発 明 者 西川敏男

大津市園山1丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

⑱ 発 明 者 中村公男

⑲ 発 明 者 八木健吉

大津市園山1丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

⑳ 出 願 人 東レ株式会社

大津市園山1丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

東京都中央区日本橋室町2丁目
2 番地

明 細 書

1. 発明の名称

皮革様シート状物のシボ付け方法

2. 特許請求の範囲

(1) 0.1 デニール以下の極細繊維および／または高分子弾性体からなる表層部を有する皮革様シート状物の該表層部に皮革様シボ模様を付与するにあたり、シボ模様を有する支持体に該表層部を接触させつつ反対側の面から圧力下に超音波で処理することを特徴とする皮革様シート状物のシボ付け方法。

3. 発明の詳細な説明

従来から皮革様シート状物に皮革様のシボ模様を付与する方法として、大別すると次の2つが知られている。その1つは予め離型性を有する支持体上に付与すべきシボ模様とは凹凸を逆にするシボ模様を付与しておき、該支持体上に高分子弾性体の層を形成し、ついで該高分子弾性体の層を適当な基体層に接着し、あるいは接着せずしてしかる後該高分子体の層を支持体から剝離することか

らなるいわゆる転写法と呼ばれている方法であり、もう1つは上記と同じシボ模様を有する金型あるいはロールに皮革様シート状物の表面を圧力下に接触させることからなるいわゆるエンボス法と呼ばれている方法である。

しかしながら、これらの方法には次の問題点がある。すなわち転写法では目的とするシボ模様を一たん支持体上に転写し、それをさらに高分子弾性体に転写するため工程が煩雑となるばかりか、転写におけるシボの転写率は必ずしも100パーセントを保持することは事実上不可能であり、どうしても最初のシボ模様より鮮明性にかけたものしか得られなかつた。またこの方法ではシボ模様上に高分子弾性体の層を形成することによりシボ模様を得るため高分子弾性体だけからなる層がどうしても必要となり、かつこの層はシボ模様の凹凸以上の厚さが必要となる。この結果得られた皮革様シート状物の風合は高分子弾性体の層に支配され良好な皮革様シート状物とは言い難いものしか得られなかつた。転写法におけるかかる問題を

避けるため最近の高級人工皮革においてはもっぱら後者のエンボス法が用いられている。この方法ではシボ模様を有するエンボスロール等を用いて直接皮革様シート状物表面にシボ模様を付与するため転写法におけるような問題はなくなるが、シボ模様付与の原理が皮革様シート状物表面の可塑化にあるため、該表面を、これを形成する物質の軟化点以上の温度に高める必要がある。このためにエンボスロール自身を加熱し、さらに必要ならば皮革様シート状物自身をも加熱し、さらに圧力をかけてシボ模様を付与することが一般に行なわれている。したがってこの方法では皮革様シート状物の熱と圧力による変質、劣化、風合の硬化等は避けられなかつた。皮革様シート状物が極細繊維、ポリウレタンの湿式凝固による微多孔構造等から形成されている時は特にこの傾向が強く、極細繊維や微多孔構造による特長を殺してしまっているのが現状であつた。また皮革様シート状物がシボ模様を付与可能な可塑化の状態でエンボスロールからの剝離もなされるためシボ模様の鮮明性も今一

強く圧縮される。今この両者を結びつけると、皮革様シート状物はエンボスロール等の凸部に接する表層部が特に強く圧縮されるためこの部分が最も摩擦が強く最も加熱されることになり、この結果皮革様シート状物にシボが付与される。

以上のように皮革様シート状物のシボ付けにあつて超音波を利用すると、シート状物自身から発生する熱を利用するため外部からシート状物全体を加熱する必要はなく、また自身から発生する熱はきわめて局部的なものであるため容易に拡散消滅するから熱による皮革様シート状物の変質や劣化および風合の硬化等を招くことなくシボ模様を付与することが初めて可能となる。しかも皮革様シート状物をエンボスロール等の支持体から剝離する時点ではすでに該シート状物は可塑化温度以下になつているためシボの鮮明性においてもきわめて鮮明なものが得られる。

類似の方法に高周波を利用する方法が提案されているが、この方法は物質内部の分子運動による発熱を利用するため、外部からの加熱が不要であ

つ十分ではなかつた。

本発明者らは、かかる従来技術の欠点に鑑み、鮮明なシボ模様を有し、かつ風合、物性ともに良好なる皮革様シート状物を得るべく鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。すなわち本発明の要旨とするところは、

(1) 0.1デニール以下の極細繊維および/または高分子弾性体からなる表層部を有する皮革様シート状物の該表層部に皮革様シボ模様を付与するにあたり、シボ模様を有する支持体に該表層部を接触させつつ反対側の面から圧力下に超音波で処理することを特徴とする皮革様シート状物のシボ付け方法。

にある。

本発明の原理を説明すると、超音波利用による加熱の原理は超音波振動を受け摩擦を受ける箇所だけが加熱される。一方皮革様シート状物のエンボスロール等によるシボ模様の付与においては、エンボスロール等の彫刻模様の凸部において皮革様シート状物の特に表層部が他の場所より特に

るという点では超音波の場合と同じであるが、発熱のメカニズムがまったく異なり高周波加熱の場合も高周波を受けた場所は一様に加熱されるという点では結果的に外部からの加熱と同じとなり、本発明のような効果は高周波の利用では得られない。また高周波では強い電場を必要とするため危険度が高く未だ工業的に利用されていないのが現状である。

本発明に言う表層部を有する皮革様シート状物は、0.1デニール以下の極細繊維からなる繊維質シートあるいは該シートに高分子弾性体の溶液あるいは分散液を含浸および/または塗布して得られる。0.1デニール以下の極細繊維は海鳥型複合繊維あるいは混合紡糸繊維等の海成分の除去、分割型複合繊維の分割等によつて得られるが、これらの繊維は通常ニードルパンチング等の方法でシート化されてから極細化されるのが一般である。良好な皮革様シート状物を得るためには該極細繊維は0.1デニール以下である必要がある。0.1デニール以上になるとシート状物の風合が不良とな

り、表面の平滑性も悪くなるばかりか、その剛性も増すため超音波処理によるシボ付けが困難となる。また含浸および／または塗布される高分子弾性体としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン等が用いられる。皮革様シート状物としての特性、風合等の点ではポリウレタン樹脂が好ましく、ポリウレタン樹脂の水混和性溶剤溶液を用いて水中でポリウレタン樹脂を湿式凝固させて得られる多孔構造を有するものは本発明においては特に好ましい。従来からも皮革様シート状物の吸湿性、透湿性等を上げ、風合の改良等を目的としてこのような多孔構造が好んで用いられているが、前述の如く外部からシート状物を加熱してエンボシングによりシボ付けを行うとせつかくの該多孔構造の緻密化が進み、特にシボ模様が付与される表層部ではほとんどの微細孔がつぶれてしまい、多孔構造による利点を十分生かせなかつた。しかし本発明の方法によるとシート状物全体を加熱することなくシボ模様が付与される局部だけがしかも表面摩擦によつて生じる

してきわめて敏感で染色堅ろう度の低下を招かずしてシボ模様の付与することは實際上不可能であつた。しかしながら本発明の方法では先記したような発熱のメカニズムをとるため染色堅ろう度の低下も風合の硬化も招かずしてシボ模様の付与することが可能である。

このようにして得られた皮革様シート状物のシボ付けは、該シート状物の表層部を付与すべきシボ模様とは凹凸を逆にするシボ模様を有する支持体に接触させつつ、反対側の面から圧力下に超音波で処理することによつて達成される。

付与すべきシボ模様とは凹凸を逆にするシボ模様を有する支持体としては通常のエンボスロールあるいは金型等が用いられる。該支持体は従来のように特に加熱する必要はないが、皮革様シート状物の構成、雰囲気温度等によつては問題を引き起さない範囲での加熱を行なつても良い。シボ付け時の圧力、処理時間、超音波のエネルギー等は互いに関連し、皮革様シート状物の構成、雰囲気温度等により調整する必要があり一概には定

熱によつて加熱されるためこのような問題は生じない。

皮革様シート状物は次いでそのままかあるいはその表層部をバフイング等により立毛状とするか、着色層、仕上層等の層を設けるか、さらには染色するか等してシボ付けに供される。もちろんこれらの操作は可能なものはシボ付けの後に施されても何らさしつかえないが、染色により着色された皮革様シート状物に本発明を適用した時はさらに好ましい結果が得られる。外部から加熱してシボ付けする従来の方法では、前述の如くシボ付け時に風合が硬化する。このため予めシボ付けを行なつて染色時の揉み作用で風合の柔軟化をはかる等の方法が試みられている。染色時の揉み作用は確かに風合の柔軟化という点では効果が見られるが、その反面せつかく付与されたシボの鮮明性を著しく低下させると同時に表面の平滑性も悪くするという欠点を有している。このためある程度風合を犠牲にして染色の後シボ付けを行なうことも考えられるが、0.1デニール以下の極細繊維は熱に対

められないが、通常圧力1.0～6.0 kg/cm²、処理時間0.1～3.0 sec、ピーク to ピーク強度20～100 μ程度で処理される。一般に高分子弾性体は繊維質物質より超音波エネルギーを吸収し易く摩擦熱の発生が少ない。従つて表層部の高分子弾性体の比率が極細繊維の比率より高い場合あるいは表層部が高分子弾性体だけから形成されている場合は条件を厳しく、すなわち圧力を高く、処理時間を長く、超音波のエネルギーを強くする必要があるが、この場合内層部の極細繊維が融着する危険性があるから内層部の高分子弾性体の比率も高めておく必要がある。一方表層部の極細繊維の比率が高分子弾性体の比率より高い場合あるいは表層部が極細繊維のみから形成されている場合は上記の逆となる。この関係から本発明の実施にあつては、表層部は極細繊維の比率を高めかつ出来るだけその密度を高め、内層部は表層部より高分子弾性体の比率を高めておくと極めて良好な結果が得られる。

以下に実施例で本発明をさらに詳しく説明する。

特に断らないかぎり実施例中の「部」は「重量部」を表わす。

実施例 1

平均繊度 0.003 デニールのナイロン極細繊維を形成するようなナイロンとポリスチレンからなる混合紡糸繊維をニードルパンチして得た密度が 0.21 g/cm^3 、目付が 380 g/m^2 の不織布を、 98°C の熱水中に浸漬し、面積で 25 パーセント収縮させ、該不織布のナイロン繊維に対しポリビニルアルコール（以下 PVA と略）を 22 部付与した。次いで該不織布をエステル系ポリウレタン 13 部のジメチルホルムアミド（以下 DMF と略）溶液に含浸し過剰分をマングルで絞り取った後水中に浸漬して該ポリウレタンを不織布中に凝固させた。脱溶剤、脱 PVA 後ポリウレタンの量はナイロン極細繊維に対し 25 部であつた。次いでポリウレタンを含浸した不織布をトリクレン中に浸漬することにより海成分を除去してから該不織布を厚さ方向に半裁し、半裁により生じた面と反対側の面をローラーサンダーでバフイングしてから酸性染料で染色した。次いでバフイングにより生じた立毛層にエステル系ポリウレタン 8 パーセントを含む酢酸エチル・トルエン溶液を 180 メッシュのグラビアロールを用いて塗布し、乾燥により溶剤を除去し該ポリウレタンを凝固させた。しかる後この面を皮革様のシボ模様を有するエンボスロールに接触させ、反対側から 3.5 kg/cm^2 の圧力で超音波発振用のホーンを押しあてて周波数 19 KHz 、ピーク to ピーク強度 50μ の超音波を発振した。得られたシボ模様はきわめて鮮明であつた。比較として同一の皮革様シート状物を同一のエンボスロールを用い、超音波を使用せずにエンボスロールを加熱することによりシボ付けを行なつた。この場合、超音波を使用した時と同程度の鮮明なシボ模様を得るにはエンボスロールを 185°C に加熱せねばならなかつた。こうして得られた皮革様シート状物の特性を比較すると下表のとおりである。

	本発明品	比較品	未処理品 ¹⁾
風合 (mm^2) ²⁾	36.3	50.1	34.2
染色堅牢度 (級) ³⁾	5, 4, 4	3, 1, 1	5, 4, 4

1) 超音波または加熱によるシボ付けを行なっていないもの。

2) JIS L-1079 カンチレバー法。

3) JIS L-0844 洗たく堅ろう度。

数値は変退色、汚染、色落ちの順。

上表からわかるとおり従来の加熱によるシボ付けでは風合の硬化、染色堅ろう度の低下が著しいが、超音波を利用するとこれらの変化がほとんど見られない。

実施例 2

島成分がポリエステル、海成分がポリスチレンからなり、島繊度が 0.1 デニールの海島型複合繊維をニードルパンチして得た密度が 0.21 g/cm^3 、目付が 470 g/m^2 の不織布を、PVA 13 部を含む

料で染色した。次いでバフイングにより生じた立毛層にエステル系ポリウレタン 8 パーセントを含む酢酸エチル・トルエン溶液を 180 メッシュのグラビアロールを用いて塗布し、乾燥により溶剤を除去し該ポリウレタンを凝固させた。しかる後この面を皮革様のシボ模様を有するエンボスロールに接触させ、反対側から 3.5 kg/cm^2 の圧力で超音波発振用のホーンを押しあてて周波数 19 KHz 、ピーク to ピーク強度 50μ の超音波を発振した。得られたシボ模様はきわめて鮮明であつた。比較として同一の皮革様シート状物を同一のエンボスロールを用い、超音波を使用せずにエンボスロールを加熱することによりシボ付けを行なつた。この場合、超音波を使用した時と同程度の鮮明なシボ模様を得るにはエンボスロールを 185°C に加熱せねばならなかつた。こうして得られた皮革様シート状物の特性を比較すると下表のとおりである。

む 96°C の熱水に浸漬することにより、該不織布を面積で 35 パーセント収縮させると同時に PVA を島成分に対し 25 部付与した。次いでこの不織布をトリクレンに浸漬し海成分を除去した後、実施例 1 で用いたのと同じポリウレタンの DMF 溶液を含浸し、過剰分をマングルで絞り取ってからさらに含浸に用いたのと同じポリウレタンを 18 部含有する DMF 溶液をドクターナイフでコーティングしてから実施例 1 と同じようにして該ポリウレタンを湿式凝固させた。脱溶剤、脱 PVA の後、得られたシート状物をその厚さ方向に半裁してから、分散染料を用いて染色の後、半裁により生じた面とは反対側の面、すなわちポリウレタンの多孔層を有する面の該ポリウレタン層にさらにエステル系ポリウレタンを 10 部含有する酢酸エチル・トルエン溶液を 120 メッシュのグラビアロールで塗布し、実施例 1 と同じように処理した。この場合のシボ付け時の条件は、圧力 4.3 kg/cm^2 、周波数 19 KHz 、強度 80μ 、エンボスロール表面温度 50°C であつた。

一方、この場合の比較用の処理にはエンボスロールを175℃に加熱する必要があつた。得られた皮革様シート状物の特性は下表のとおりである。

の湿式凝固による多孔構造も破壊されてしまうが、超音波を利用すると^二の構造も変化を受けずにシボ付けが行なえることがわかる。

	本 発 明 品	比 較 品	未処理品 ¹⁾
風 合 (mm) ²⁾	4 1.9	5 3.3	4 0.2
染色堅牢度 (級) ³⁾	5, 4, 4	3, 1, 1	5, 5, 5
表層部のポリウレタン湿式層の構造 ⁴⁾	多数の微細孔が存在し未処理品とほとんど同じである。	微細孔はほとんど存在していない。	多数の微細孔が存在している。

特 許 出 願 人 東 レ 株 式 会 社

1) 超音波または加熱によるシボ付与をしていないもの。

2), 3) 実施例1と同じ。

4) 走査型電子顕微鏡による観察。

上表のように従来の加熱によるシボ付けでは、実施例1と同じように風合の硬化、染色堅牢度の低下が著しい上に、表層部にあるポリウレタン